

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C10G 69/06	A1	(11) International Publication Number: WO 98/06794 (43) International Publication Date: 19 February 1998 (19.02.98)
(21) International Application Number: PCT/US97/14416 (22) International Filing Date: 15 August 1997 (15.08.97) (30) Priority Data: 60/027,859 15 August 1996 (15.08.96) US 60/034,612 31 December 1996 (31.12.96) US 08/848,438 8 May 1997 (08.05.97) US (71) Applicant (for all designated States except US): EXXON CHEMICAL PATENTS INC. [US/US]; 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520-5200 (US). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): BRADOW, Carl, W. [-/US]; 4115 North Webber Drive, Pearland, TX 77584 (US). GRENOBLE, Dane, C. [-/US]; 18201 Sandy Cove, Nassau Bay, TX 77058 (US). MILAM, Stanley, N. [-/US]; 710 Teetshorn, Houston, TX 77009 (US). WINQUIST, Bruce, H. [-/US]; 11202 Cold Spring Drive, Houston, TX 77043 (US). MURRAY, Brendan, D. [-/US]; 1118 Stoney Hill Drive, Houston, TX 77077 (US). FOLEY, Richard [-/US]; 5000 Montrose Boulevard #12H, Houston, TX 77006 (US).		(74) Agents: RUSSELL, Linda, K.; Exxon Chemical Company, P.O. Box 2149, Baytown, TX 77522-2149 (US) et al. (81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: HYDROCARBON CONVERSION PROCESS (57) Abstract This invention provides an integrated process for converting a hydrocarbon feedstock having components boiling above about 100 °C into steam cracked products, which process comprises passing said feedstock to a hydrotreating zone to effect substantially complete decomposition of organic sulfur and/or nitrogen compounds, passing the product from said hydrotreating zone to an aromatics saturation zone, and subsequently passing the product from said aromatics saturation zone to a steam cracking zone, and recovering therefrom hydrogen and C ₁ -C ₄ hydrocarbons, steam cracked naphtha, steam cracked gas oils and steam cracked tar therefrom, wherein the amount of steam cracked gas oil produced is reduced by at least 30 percent, and the amount of steam cracked tar produced is reduced by at least about 40 percent, basis the starting hydrocarbon feedstock which has not been subjected to hydrotreating and aromatics saturation.		

8/8

(19) 日本国特許庁 (J P)

公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-501551

(P 2 0 0 2 - 5 0 1 5 5 1 A)

(43) 公表日 平成14年1月15日(2002.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 1 0 G 69/06		C 1 0 G 69/06	
45/04		45/04	Z
45/08		45/08	Z
45/54		45/54	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願平10-510068	(71) 出願人	エクソンモービル・ケミカル・パテント・ インク
(86) (22) 出願日	平成9年8月15日(1997. 8. 15)		アメリカ合衆国、テキサス州 77520-520
(85) 翻訳文提出日	平成11年2月15日(1999. 2. 15)		0、ベイタウン、ベイウェイ・ドライブ 52
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 7 / 1 4 4 1 6		00
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 0 6 7 9 4	(72) 発明者	ブラドウ、カール・ダブリュー
(87) 国際公開日	平成10年2月19日(1998. 2. 19)		アメリカ合衆国、テキサス州 77584、パ
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 2 7, 8 5 9		ールランド、ノース・ウェバー・ドライブ
(32) 優先日	平成8年8月15日(1996. 8. 15)		4115
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	(72) 発明者	グレノーブル、デイン・シー
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 3 4, 6 1 2		アメリカ合衆国、テキサス州 77058、ナ
(32) 優先日	平成8年12月31日(1996. 12. 31)		ッソー・ベイ、サンディ・コーブ 18201
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	(74) 代理人	弁理士 山崎 行造 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素転化法

(57) 【要約】

本発明は、約100℃よりも高温で沸騰する成分を有する炭化水素供給原料を水蒸気分解生成物に転化するための統合された方法であって、前記供給原料を水素処理領域に送って有機硫黄及び/又は窒素化合物の實質的に完全な分解を行なうこと、その後前記水素処理領域からの生成物を芳香族飽和領域に送ること、その後前記芳香族飽和領域からの生成物を水蒸気分解領域に送ること、及びそれから水素及びC₁-C₄炭化水素、水蒸気分解ナフサ、水蒸気分解軽油、及び水蒸気分解タールを回収することを含み、水素処理及び芳香族飽和を施されていない出発炭化水素供給原料に基づいて、製造された水蒸気分解軽油の量が少なくとも約30%減少し、そして製造された水蒸気分解タールの量が少なくとも約40%減少する方法を提供する。

FP04-0071 -00WC-NM
04. 7. 06
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

1. 約100℃よりも高温で沸騰する成分を有する炭化水素供給原料を水蒸気分解生成物に転化するための統合された方法であって、
 - a) 前記炭化水素供給原料を、水素源及び少なくとも1種の水素処理触媒の存在下に、前記供給原料中に含まれる有機硫黄及び／又は窒素化合物の実質的に完全な分解を行なうための高温及び圧力において水素処理領域に通すこと
 - b) 前記水素処理領域からの生成物を芳香族飽和領域に送り、そこで前記生成物を高圧及び約200乃至約370℃の範囲内の温度において、水素源及び、非晶質支持体、ゼオライト支持体、及びそれらの混合物から成る群から選択される支持体上の1種以上の第VIII族貴金属水素化成分を含む芳香族飽和触媒と接触させること、
 - c) 前記芳香族飽和領域からの生成物を水蒸気分解領域に送り、そこで前記生成物を約70℃よりも高い温度で水蒸気と接触させること、及び
 - d) それから水素及びC₁-C₄炭化水素、水蒸気分解ナフサ、水蒸気分解軽油、及び水蒸気分解タールを回収することを含み、製造された水蒸気分解タールの量が、水素処理及び芳香族飽和を施されていない出発炭化水素供給原料に基づいて、少なくとも約40%減少する、方法。
2. 前記炭化水素供給原料が約150℃乃至約650℃の範囲内で沸騰する成分を含む、請求項1の方法。
3. 工程a)の前記水素処理触媒が、非晶質担体上に担持された、第VIB金属、酸化物、硫化物、第VIII族金属、酸化物、硫化物、及びそれらの混合物から成る群から選択される成分を含む、請求項1の方法。
4. 工程a)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約100ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約15ppm未満まで低減される、請求項1の方法。
5. 工程a)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約50ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約5ppm未満まで低減される

13. 前記第VIII族貴金属が、パラジウム及び白金とパラジウムの混合物から成る群から選択される、請求項11の方法。
14. 工程b)の前記芳香族飽和領域が、約250乃至約350℃の範囲内の温度及び約400乃至約3,000psigの範囲内の圧力で運転される、請求項1の方法。
15. 工程b)の前記芳香族飽和領域が、約275乃至約350℃の範囲内の温度及び約400乃至約1,500psigの範囲内の圧力で運転される、請求項1の方法。
16. 工程c)の前記水蒸気分解領域が、約70℃よりも高い温度及び約0乃至約75psigの範囲内のコイル出口圧力で運転される、請求項1の方法。
17. 工程c)の前記水蒸気分解領域が、約70乃至約925℃の範囲内の温度及び約0乃至約50psigの範囲内のコイル出口圧力で運転される、請求項1の方法。
18. 水素処理及び芳香族飽和を施されていない出発炭化水素供給原料に基づいて、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中のエチレン、プロピレン、及びブタジエン、の収量がそれぞれ少なくとも約2.5%増加し、水蒸気分解ナフサ留分中のイソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの収量がそれぞれ少なくとも約15%増加する、請求項1の方法。
19. 約100℃よりも高温で沸騰する成分を有する炭化水素供給原料を水蒸気分解生成物に転化するための統合された方法であって、
 - a) 前記炭化水素供給原料を、水素源及び第一の水素処理触媒の存在下に、前記供給原料中に含まれる有機硫黄及び／又は窒素化合物の濃度を減少させる高温及び圧力において第一の水素処理領域に通すこと、
 - b) 前記第一の水素処理領域からの生成物を第二の水素処理領域に送り、そこで前記生成物を、高圧及び約200乃至約550℃の範囲内の温度において、水素源及び、酸性担体上に担持された第VIB金属、酸化物、硫化物、

第VIII族金属、酸化物、硫化物、及びそれらの混合物から成る群から選択され

- 、請求項4の方法。
6. 工程a)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約25ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約3ppm未満まで低減される、請求項5の方法。
7. 工程a)における前記水素処理領域が2種類の水素処理触媒を含む、請求項1の方法。
8. 工程a)における前記水素処理領域が、非晶質担体上に担持された、第VIB金属、酸化物、硫化物、第VIII族金属、酸化物、硫化物、及びそれらの混合物から成る群から選択される成分を含む第一の水素処理触媒、及びタングステン、モリブデン、及びそれらの混合物から成る群から選択される第VIB族成分、ニッケル、コバルト、及びそれらの混合物から成る群から選択される第VIII族成分、及びアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、及びそれらの混合物から成るから選択される無機酸化物結晶剤と混合された、約6オングストロームより大きい細孔直径を有する、非晶質シリカ-アルミナ及びモレキュラーシーブから成る群から選択される担体を含む第二の水素処理触媒を含む、請求項7の方法。
9. 前記第一の水素処理触媒及び第二の水素処理触媒が、積重ね床配置で前記水素処理領域中に配列されている、請求項8の方法。
10. 工程a)における前記水素処理領域が、約200乃至約550℃の範囲内の温度及び約400乃至約3,000psigの範囲内の圧力で運転される、請求項1の方法。
11. 工程b)の芳香族飽和領域における前記触媒が、2.4:1.8乃至2.4:3.5Åの単位格子サイズ及び少なくとも25のS:O₂/Al:O₂モル比を有する改質されたY-型ゼオライトを含むゼオライト支持体上に担持された1種以上の第VIII族貴金属を含む、請求項1の方法。
12. 前記触媒が、2.4:1.8乃至2.4:3.5Åの単位格子サイズ及び約35:1乃至約50:1の範囲内のS:O₂/Al:O₂モル比を有する改質されたY-型ゼオライトを含むゼオライト支持体上に担持されている、請求項11の方法。

- る1種以上の水素処理成分を含む第二の水素処理触媒と接触させて、第一の水素処理領域からの生成物中に含まれる有機硫黄及び／又は窒素化合物の実質的に完全な分解を行なうこと、
- c) 前記第二の水素処理領域からの生成物を芳香族飽和領域に送り、そこで前記生成物を高圧及び約200乃至約370℃の範囲内の温度において、水素源及び、非晶質支持体、ゼオライト支持体、及びそれらの混合物から成る群から選択される支持体上の1種以上の第VIII族貴金属水素化成分を含む芳香族飽和触媒と接触させること、
- d) 前記芳香族飽和領域からの生成物を水蒸気分解領域に送り、そこで前記生成物を約70℃よりも高い温度で水蒸気と接触させること、及び
- e) それから水素及びC₁-C₄炭化水素、水蒸気分解ナフサ、水蒸気分解軽油、及び水蒸気分解タールを回収することを含み、水素処理及び芳香族飽和を施されていない出発炭化水素供給原料に基づいて、製造された水蒸気分解軽油の量が少なくとも約30%減少し、製造された水蒸気分解タールの量が少なくとも約40%減少する、方法。
20. 前記炭化水素供給原料が約150℃乃至約650℃の範囲内で沸騰する成分を含む、請求項19の方法。
21. 工程a)の前記第一の水素処理触媒が、非晶質担体上に担持された、第VIB金属、酸化物、硫化物、第VIII族金属、酸化物、硫化物、及びそれらの混合物から成る群から選択される成分を含む、請求項19の方法。
22. 工程a)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約50ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約50ppm未満まで低減される、請求項19の方法。
23. 工程a)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約200ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約25ppm未満まで低減される、請求項22の方法。
24. 工程a)における前記第一の水素処理領域が、約200乃至約550℃の範囲内の温度及び約400乃至約3,000psigの範囲内の圧力で運転され

る、請求項19の方法。

25. 工程b)における前記第二の水素処理領域が、タングステン、モリブデン、及びそれらの混合物から成る群から選択される第VIB族成分、ニッケル、コバルト、及びそれらの混合物から成る群から選択される第VIII族成分、及びアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、及びそれらの混合物から成る群から選択される無機酸化物結合剤と混合された、約6オングストロームより大きい細孔直径を有するモレキュラーシーブから選択される担体を含む、請求項19の方法。
26. 第VIII族成分がニッケルであり、第VIB族成分がモリブデン、タングステン、及びそれらの混合物から成る群から選択され、モレキュラーシーブがゼオライトYであり、そして結合剤がアルミナである、請求項25の方法。
27. 工程b)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約100ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約15ppm未満まで低減される、請求項19の方法。
28. 工程b)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約50ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約5ppm未満まで低減される、請求項27の方法。
29. 工程b)において、炭化水素供給原料の硫黄濃度が約25ppm未満まで低減され、そして炭化水素供給原料の窒素濃度が約3ppm未満まで低減される、請求項28の方法。
30. 工程b)における前記第二の水素処理領域が、約250乃至約500℃の範囲内の温度及び約400乃至約3,000psigの範囲内の圧力で運転される、請求項19の方法。
31. 工程c)の芳香族飽和領域における前記触媒が、24.18乃至24.35Åの単位格子サイズ及び少なくとも25のSiO₂/Al₂O₃モル比を有する改質されたY-型ゼオライトを含むゼオライト支持体上に担持された1種以上の第VIII族貴金属を含む、請求項19の方法。
32. 前記触媒が、24.18乃至24.35Åの単位格子サイズ及び約35:1乃至約50:1の範囲内のSiO₂/Al₂O₃モル比を有する改質されたY-型

む、請求項39の反応生成物。

41. 水素処理及び芳香族飽和を施されていない出発炭化水素供給原料に基づいて、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中のエチレン、プロピレン、及びブタジエン、の収量がそれぞれ少なくとも約2.5%増加し、水蒸気分解ナフサ留分中のイソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの収量がそれぞれ少なくとも約15%増加している、請求項39の反応生成物。

ゼオライトを含むゼオライト支持体上に担持されている、請求項31の方法。

33. 前記第VIII族貴金属が、パラジウム及び白金とパラジウムの混合物から成る群から選択される、請求項31の方法。
34. 工程c)の前記芳香族飽和領域が、約250乃至約350℃の範囲内の温度及び約400乃至約3,000psigの範囲内の圧力で運転される、請求項19の方法。
35. 工程c)の前記芳香族飽和領域が、約275乃至約350℃の範囲内の温度及び約400乃至約1,500psigの範囲内の圧力で運転される、請求項19の方法。
36. 工程d)の前記水蒸気分解領域が、約700℃より高い温度及び約0乃至約75psigの範囲内のコイル出口圧力で運転される、請求項19の方法。
37. 工程d)の前記水蒸気分解領域が、約700乃至約925℃の範囲内の温度及び約0乃至約50psigの範囲内のコイル出口圧力で運転される、請求項19の方法。
38. 水素処理及び芳香族飽和を施されていない出発炭化水素供給原料に基づいて、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中のエチレン、プロピレン、及びブタジエン、の収量がそれぞれ少なくとも約2.5%増加し、水蒸気分解ナフサ留分中のイソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの収量がそれぞれ少なくとも約15%増加する、請求項19の方法。
39. 約100℃よりも高温で沸騰する成分を有する炭化水素供給原料が水素処理、芳香族飽和、及び水蒸気分解にさらされる方法の反応生成物であって、当該生成物は水素及びC₁-C₄炭化水素、水蒸気分解ナフサ、水蒸気分解軽油、及び水蒸気分解タールを含み、水素処理及び芳香族飽和を施されていない出発炭化水素供給原料に基づいて、製造された水蒸気分解軽油の量が少なくとも約30%減少し、製造された水蒸気分解タールの量が少なくとも約40%減少している、反応生成物。
40. 炭化水素供給原料が約150℃乃至約650℃の範囲内で沸騰する成分を含む

[発明の詳細な説明]

炭化水素転化法

本出願は、炭化水素転化法に関する、1996年8月15日付けで出願された米国暫定特許出願第60/027,859号及び米国暫定特許出願第60/034,612号の出願の利益を受ける権利を主張するものである。

発明の分野

本発明は、次の水蒸気分解における使用のための炭化水素原料油を向上させる方法に関する。特に、本発明は、炭化水素原料油に見出される不飽和種及び/又は芳香族種の連続的な水素処理及び水素添加の適用による水蒸気分解における使用のための炭化水素原料油を向上させ、その結果として、水素処理され、水素添加された炭化水素原料油の水蒸気分解時に、水素、C₁-C₄炭化水素及び、水蒸気分解ナフサの収率増大並びに水蒸気分解ガス油及び水蒸気分解タールの付随する収率の低減のための方法に関する。

発明の背景

水蒸気分解は、石油化学技術において広く知られた方法である。この方法の主な目的は、高温における水蒸気の存在下での炭化水素原料油の熱分解による、C₁-C₄炭化水素、特にエチレン、プロピレン及びブタジエンの生成である。一般的に水蒸気分解法は、S. B. Zdomirによる“Manufacturing Ethylene”という標題の刊行物及びOil and Gas Journal Reprints 1966-1970によく記載されている。従来の水蒸気分解装置用の典型的な液体原料油は、軽質ナフサから減圧蒸留軽油までの留置（未使用の）原料油及び水素処理された留置（未使用の）原料油である。エタン、プロパン及びブタンのような気体の原料油も、通常、水蒸気分解装置において処理される。

水蒸気分解装置における処理のための原料油の選択は、

(i)原料油の入手性、(ii)原料油の価格及び(iii)その原料油の水素分解により誘導される予定収率を含むいくつかの基準の関数である。原料油の入手性及び価格

は主に、世界的な供給と需要の問題の関数である。一方、所定の原料油の水蒸気

分解により誘導される予定収率は、その原料油の化学的性質の関数である。一般的に、水蒸気分解装置の原料油が、エタン、プロパン及びブタンのような気体の原料油である場合に、高い価値を有するC₁-C₄炭化水素、特にエチレン、プロピレン及びブタジエンの収率は、最も高い。直留（未使用の）原料油又は水素処理された直留（未使用の）原料油の水蒸気分解では、高い価値を有する水蒸気分解ナフサ及び価値が低い水蒸気分解軽油及び水蒸気分解タールの収率は、原料油の沸点範囲が上昇するにつれて増加する。このように、ナフサ、軽油及び減圧蒸留軽油のような液体の原料油の水蒸気分解は、一般的に、価値の低い水蒸気分解生成物、すなわち、水蒸気分解軽油（SCGO）及び水蒸気分解タール（SCT）の、より高い割合をもたらす。又、ナフサ及び軽油が処理される水蒸気分解設備は、それらの原料油の水蒸気分解から得られる多量の液体副生成物进行处理するために付加的な基幹設備投資を必要とする。

そのうえ、熱分解されたナフサ、熱分解された軽油、接触分解されたナフサ、接触分解された軽油、コーカーナフサ及びコーカー軽油のような低品質の水素不十分の分解された原料油が処理されるときに、一般的に、水蒸気分解の最も望ましくない生成物、即ち、水蒸気分解軽油及び水蒸気分解タールの収率は、さらに多くなる。低品質の水素不十分の分解された原料油を処理するとき、得られる高価値のC₁-C₄炭化水素生成物の生産に比較して、低価値の水蒸気分解ガス油生成物及び水蒸気分解タール生成物の収率が非常に増加するので、そのような原料油は、水蒸気分解装置においてあまり処理されない。

接触水素化脱硫（硫黄除去）、接触水素化脱窒素（窒素除去）及び水素添加（オレフィン類、ジオレフィン類及び芳香族化合物飽和）は石油の精製技術においてよく知られている。接触水素化脱硫、水素化脱窒素及び部分的水素添加は、Zimmermannによる米国特許第4,619,757号に記載されているように水蒸気分解用原料油を向上させるために用いられてきた。その二工程アプローチは、非酸性（アルミナ）及び酸性（ゼオライト）支持体上の卑金属、バイメタル触媒を用いた。

Minderhoudらの米国特許第4,960,505号には、最初に、原料油を予備処理し、水素化脱硫、水素化脱窒素を行い、それぞれ1,000重量ppm未満と50重量ppm

m未満の量で硫黄及び窒素不純物を含有する液体生成物を得る。その後、その低不純物の炭化水素流れを水素添加し、高セタン数の燃料油生成物を得ることによる灯油及び燃料油原料油の向上のためのアプローチが記載されている。

Enquistらによる米国特許第5,391,291号には、最初に、原料油を予備処理し、水素化脱硫、水素化脱窒素を行い、その後、得られた液体炭化水素留分の水素添加をし、高セタン数の燃料油生成物を得ることによる、灯油、燃料油及び減圧蒸留軽油原料油の向上のためのアプローチが記載されている。

連続的水素処理及び水素添加工程、次の水蒸気分解工程を含む本発明は、直留（未使用の）原料油に用いた場合、水素、C₁-C₄炭化水素及び水蒸気分解ナフサのかなりの収率改善をもたらす；熱分解ナフサ、熱分解灯油、熱分解軽油、接触分解ナフサ、接触分解灯油、接触分解軽油、コーカーナフサ、コーカー灯油、コーカー軽油、水蒸気分解ナフサ及び水蒸気分解軽油のような低品質の水素欠乏分解原料油に用いられる場合、水素、C₁-C₄炭化水素及び水蒸気分解ナフサの高収率並びに水蒸気分解軽油及び水蒸気分解タールの低減された収率をもたらすことが見出された。水蒸気分解軽油のような低品質の水素欠乏分解原料油を処理するための本方法の能力により、今まで望ましくなかったそれらの原料油を、原料油向上及び水蒸気分解系を組み合わせることにより再循環させ消滅させることが可能になった。

さらに、少なくとも1つの水素処理触媒を含有する少なくとも1つの水素処理領域からの流体を、芳香族化合物飽和触媒を含有する芳香族化合物飽和域に通し、次に、芳香族化合物飽和領域からの流体を水蒸気分解領域に通す方法において、水素、C₁-C₄炭化水素及び水蒸気分解ナフサがより多量に生成され得ることが見出された。次に、水蒸気分解領域からの流体を、水素及びC₁-C₄炭化水素を含む留分、水蒸気分解ナフサ留分、水蒸気分解軽油留分及び水蒸気分解タール留分に分離させる1つ以上の分別領域に通す。本発明の方法により、高価値の水蒸気分解生成物、すなわちC₁-C₄炭化水素、特に、エチレン、プロピレン及び

ブタジエン、並びに水蒸気分解ナフサ、特にイソブレン、シス-ペンタジエン、

トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン及びベンゼンの改善された収率並びに水蒸気分解軽油及び水蒸気分解タールの低減された収率をもたらされる。

本発明の概要

本発明は、100℃よりも高温で沸騰する成分を含有する炭化水素供給原料を、水素、C₁-C₄炭化水素、水蒸気分解ナフサ（C₁から220℃で沸騰する）、水蒸気分解軽油（220℃乃至275℃で沸騰する）及び水蒸気分解タール（275℃より高い温度で沸騰する）を含む水蒸気分解生成物に転化するための統合された方法を提供する。

従って、本発明の方法は、(i)炭化水素供給原料を高温及び高圧で水素源及び少なくとも1つの水素処理触媒と接触させる少なくとも1つの水素処理領域に通し、炭化水素供給原料中に含有される有機硫黄化合物及び/又は有機窒素化合物の、それぞれH₂S及びNH₃への実質的に完全な転化を行うこと、(ii)前記水素処理領域からの生成物を生成物分離領域に通し、気体及び、望ましい場合は、軽質炭化水素留分を除去すること、(iii)前記生成物分離領域からの生成物を、その生成物を高温及び高圧で水素源及び少なくとも1つの芳香族飽和触媒と接触させる芳香族飽和領域に通すこと、(iv)前記芳香族飽和領域からの生成物を生成物分離領域に通し、気体そして望ましい場合は軽質炭化水素留分を除去すること、次に(v)前記分離領域からの生成物を水蒸気分解領域に通し、その後(vi)前記水蒸気分解領域からの生成物を1つ以上の生成物分離領域に通し、その生成物を、水素及びC₁-C₄炭化水素を含む留分、水蒸気分解ナフサ留分、水蒸気分解軽油留分及び水蒸気分解タール留分を含む留分に分離することを含み、本方法では、H₂とC₁-C₄炭化水素の留分中のエチレン及びプロピレン及びブタジエンの収率は、未処理の又は水素処理された原料油を前記水蒸気分解及び生成物分離に付した場合に比し、各々、少なくとも約2.5%増加し、水蒸気分解ナフサ留分中のイソブレン及びシス-ペンタジエン及びトランス-ペンタジエン及びシクロペンタジエン及びメチルシクロペンタジエン及びベンゼンの収率は、未処理の又は水素処理された

原料油を前記水蒸気分解及び生成物分離に付した場合に比し、各々、少なくとも約15%増加し、水蒸気分解軽油の収率は、未処理の又は水素処理された原料油を前記水蒸気分解及び生成物分離に付した場合に比し、少なくとも約30%低減し、水蒸気分解タールの収率は、未処理の又は水素処理された原料油を前記水蒸気分解及び生成物分離に付した場合に比し、少なくとも約40%低減する。

図面の簡単な説明

図1は、水素含有気体流れを炭化水素供給原料と混合し、少なくとも1つの水素処理触媒を用いる1つの水素処理領域を通過させる。本発明の方法の1つの態様を示している。水素処理領域の操作条件を、炭化水素供給原料の実質的に完全な脱硫及び脱窒素を達成するように調整する。

図2は、水素含有気体流れを炭化水素供給原料と混合し、流れを2つの異なる反応器内に含まれた2つの異なる水素処理触媒を用いる2つの水素処理領域に連続して通過させる。図1に示された水素処理領域の第二の態様を示している。

図3は、水素含有気体流れを炭化水素供給原料と混合し、流れを、介在する生成物分離領域を有する2つの異なる反応器内に含まれた2つの異なる水素処理触媒を用いる2つの水素処理領域に通過させる。図1に示された水素処理領域の第三の態様を示している。

好ましい態様の説明

本明細書で用いられているように、「C₁-C₄炭化水素」という用語は、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、プロパジエン、メチルアセチレン、ブタン、イソブタン、イソブチレン、1-ブテン、シス-ブテン-2、トランス-ブテン-2、ブタジエン及びC₁-アセチレン類をいう。本明細書で用いられているように、「水蒸気分解ナフサ」という用語は、イソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン及びベンゼンを含む、C₅類の沸点と220℃の間で沸騰する生成物をいう。

本発明の方法における炭化水素供給原料は、典型的には、主割合の、すなわち、約95%より多い、約100℃より高い、好ましくは約150℃以上の沸点を有する成分を含有する炭化水素留分を含む。この種の適する供給原料には、直留（未使用

の) ナフサ、分解ナフサ(例えば、接触分解、水蒸気分解及びコーカーナフサ等)、直留(未使用の)灯油、分解灯油(例えば、接触分解、水蒸気分解及びコーカー灯油等)、直留(未使用の)軽油(例えば、常圧蒸留軽油、減圧蒸留軽油等)、分解軽油(例えばコーカー及び接触分解軽油及び重質軽油、水蒸気分解軽油等)、ピスブレーキングされた油、脱アスファルト油、熱分解炉留炭油、合成ガス油及び石炭液が含まれる。通常、供給原料は、広範な沸点範囲、例えば、650℃以下又は650℃より高い沸点範囲を有するが、特定の供給原料ではより限定された範囲を有し得る。一般的には、供給原料は、約150℃乃至約650℃の沸点範囲を有する。

水素処理領域では、炭化水素供給原料及び水素源を少なくとも1つの水素処理触媒と接触させて、供給原料における有機硫黄化合物及び/又は有機窒素化合物の実質的に完全な分解を達成する。すなわち、約100ppm未満の、好ましくは約50ppm未満の、より好ましくは約25ppm未満の有機硫黄量及び、約15ppm未満の、好ましくは約5ppm未満の、より好ましくは約3ppm未満の有機窒素量にする。水素源は、典型的には、通常、約70容量%乃至約100容量%の水素を含有する水素含有気体混合物である。触媒は、典型的には、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、ジルコニア又はチタニアのような非晶質担体に担持された、1つ以上の第VIB族及び/又は第VIII族(元素周期表)の金属化合物を有する1つ以上の従来の水素処理触媒である。そのような金属の例には、ニッケル、コバルト、モリブデン及びタングステンが含まれる。水素処理触媒は、好ましくは、アルミナ又はシリカーアルミナに担持された、第VIB族金属、好ましくはモリブデン又はタングステン、の酸化物及び/又は硫化物と混合された、第VIII族金属、好ましくはコバルト又はニッケル、の酸化物及び/又は硫化物である。触媒は、好ましくは硫化物形態である。

好ましい態様においては、水素処理領域は、積重ね(stacked)床又は層状の(layered)配列で、少なくとも2つの水素処理触媒を含む。積重ね床触媒配列が使用される場合、第一の水素処理触媒は、典型的にはアルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、ジルコニア又はチタニアのような非晶質担体に担持された、1つ

0乃至約5,000SCF/BBL、もっとも好ましくは約2,000乃至約3,000SCF/BBLの範囲である。これらの条件は、実質的に完全な脱硫及び脱窒素、すなわち、約100ppm未満、好ましくは約50ppm未満、及びより好ましくは約25ppm未満の有機硫黄濃度、及び約15ppm未満、好ましくは約5ppm未満、及びより好ましくは約3ppm未満の有機窒素濃度を達成するように調整する。

代わりに、水素処理工程は、2つ以上の水素処理領域を使用して実施することができる。例えば、実施態様の1つでは、水素処理工程は、2つの領域、すなわち、第一の水素処理領域及び第二の水素処理領域を使用して、下記のような方法で実施することができる。

第一の水素処理領域では、炭化水素供給原料と水素源を第一の水素処理触媒と接触させる。水素源は、典型的には、通常約70容量%乃至約100容量%の水素を含む気体の水素含有混合物である。第一の水素処理触媒は、典型的には、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、ジルコニア又はチタニアなどの非晶質担体上の、1つ以上の第VIB族及び/又は第VIII族金属化合物を含む。このような金属の例は、ニッケル、コバルト、モリブデン、及びタングステンを含む。第一の水素処理触媒は、好ましくは、第VIB族金属、好ましくはモリブデン又はタングステンの酸化物及び/又は硫化物と混合され、アルミナ又はシリカーアルミナ上に担持された、第VIII族金属、好ましくはコバルト又はニッケルの酸化物及び/又は硫化物である。触媒は好ましくは硫化物の形である。

第一の水素処理領域は、一般に、約200℃乃至約550℃、好ましくは約250℃乃至約500℃、及びより好ましくは約275℃乃至約425℃の範囲の温度で操作される。第一の水素処理領域の圧力は、一般に、約400psig(約28.12kPa/cm²)乃至3,000psig(約210.92kPa/cm²)、好ましくは約400psig(約28.12kPa/cm²)乃至約1,500psig(約105.46kPa/cm²)である。液空間速度(LHSV)は、典型的には、1時間当たり、触媒1体積当たり、約0.2乃至約2体積の液体炭化

水素、好ましくは約0.5乃至約1体積の液体炭化水素の範囲であり、水素の油

上の第VIB族及び/又は第VIII族金属化合物を含む。このような金属の例は、ニッケル、コバルト、モリブデン及びタングステンを含む。第一の水素処理触媒は、好ましくは、第VIB族金属、好ましくはモリブデン又はタングステンの酸化物及び/又は硫化物と混合され、アルミナ又はシリカーアルミナ上に担持された、第VIII族金属、好ましくはコバルト又はニッケルの酸化物及び/又は硫化物である。第二の水素処理は、典型的には、酸性多孔性担体に担持された、1つ以上の第VIB族及び/又は第VIII族金属成分を含む。第VIB族からは、モリブデン、タングステン、及びこれらの混合物が好ましい。第VIII族からは、コバルト、ニッケル、及びこれらの混合物が好ましい。好ましくは、第VIB族及び第VIII族金属の両方が存在する。特に好ましい態様では、第二の水素処理触媒の水素処理成分は、タングステン及び/又はモリブデンと組み合わされたニッケル及び/又はコバルトであり、ニッケル/タングステン又はニッケル/モリブデンが特に好ましい。第二の水素処理触媒に関して、第VIB族及び第VIII族金属は、例えば、シリカーアルミナのような酸性担体、又は大孔径モレキュラーシーブ、すなわち、ゼオライトY、特に超安定ゼオライトY(ゼオライトUSY)、又は他の脱アルミニ化されたゼオライトYのようなゼオライトに担持されている。多孔性非晶質無機酸化物担体及びモレキュラーシーブの混合物もまた使用され得る。典型的には、使用する前に、積重ね床配列中の第一及び第二の水素処理触媒を両方とも硫化する。

水素処理領域は、典型的には約200℃乃至約550℃、好ましくは約250℃乃至約500℃、及びより好ましくは約275℃乃至約425℃の範囲の温度で操作される。水素処理領域の圧力は、一般的に約400psig(約28.12kPa/cm²)乃至約3,000psig(約210.92kPa/cm²)、好ましくは約400psig(約28.12kPa/cm²)乃至約1,500psig(約105.46kPa/cm²)の範囲である。液空間速度(LHSV)は、典型的には、1時間当たり、触媒1体積当たり、約0.1乃至約10体積の液体炭化水素、好ましくは約0.5乃至約5体積の液体炭化水素の範囲であり、水素の油に対する比は、供給物1バレル(約1.590hl)当たり約500乃至約

10,000標準立方フィート(SCF/BBL)の水素、好ましくは約1,000

に対する比は、供給物1バレル(約1.590hl)当たり約500乃至約10,000標準立方フィート(SCF/BBL)の水素、好ましくは約1,000乃至約5,000SCF/BBL、もっとも好ましくは約2,000乃至約3,000SCF/BBLの範囲である。これらの条件は、所望の程度の脱硫及び脱窒素に達するように調整する。第1の水素処理領域において、有機硫黄濃度を典型的には、約500ppm未満、好ましくは約200ppm未満まで、及び有機窒素濃度を約50ppm未満、好ましくは約25ppm未満まで減少させるのが望ましい。

次に、任意に、従来の方法により、アンモニア及び硫化水素を炭化水素生成物から除去する装置へ、第一の水素処理領域からの生成物を通過させる。次に、第一の水素処理領域からの炭化水素生成物を、第二の水素処理領域へ送る。任意に、軽質の炭化水素留分の除去が望ましい場合、第二の水素処理領域へ炭化水素生成物を送る前に、精留領域へ送ることも可能である。

第二の水素処理領域では、第一の水素処理領域からの生成物と水素源(典型的には、他の気体との混合物中約70容量%乃至約100容量%の水素)を少なくとも1つの第二の水素処理触媒と接触させる。第二の水素処理領域で通常使用される操作条件は、約200℃乃至約550℃、好ましくは約250℃乃至約500℃、及びより好ましくは約275℃乃至約425℃の範囲の温度、1時間当たり、触媒1体積当たり、約0.1乃至約10体積の液体炭化水素の液空間速度(LHSV)、好ましくは約0.5乃至約5体積の範囲のLHSV、及び約400psig(約28.12kPa/cm²)乃至3,000psig(約210.92kPa/cm²)、好ましくは約400psig(約28.12kPa/cm²)乃至約1,500psig(約105.46kPa/cm²)の総圧力を含む。水素循環速度は、原料1バレル(約1.590hl)当たり一般に、約500乃至約10,000標準立方フィート(SCF/BBL)の水素、好ましくは約1,000乃至約5,000SCF/BBL、より好ましくは約2,000乃至約3,000SCF/BBLの範囲である。これらの条件は、実質的に完全な脱硫及び脱窒素に達

するように調整する。典型的には、1つ又は複数の水素処理領域から得られる水

素処理された生成物は、約100ppm未満、好ましくは約50ppm未満、及びより好ましくは約25ppm未満の有機硫黄濃度、及び約15ppm未満、好ましくは約5ppm未満、及びより好ましくは約3ppm未満の有機窒素濃度を有するのが望ましい。供給原料の体積及び/又は第二の水素処理領域に対する窒素及び硫黄含有物の濃度が減少するにつれて、操作条件の厳密さは減少すると理解される。例えば、 H_2S 及び NH_3 （アンモニア）を含む生成物ガス及び、任意に、軽質の炭化水素留分が第一の水素処理領域の後に除去される場合、第二の水素処理領域での温度はより低くなるか、又は、代わりに、第二の水素処理領域での $LHSV$ がより高くなるだろう。

第二の水素処理領域で典型的に使用される触媒は、酸性多孔性担体に担持された活性な金属成分を含む。第二の水素処理触媒の活性な金属成分、すなわち、「水素処理成分」は、第VIB族及び/又は第VIII族金属成分から選択される。第VIB族からは、モリブデン、タングステン、及びこれらの混合物が好ましい。第VIII族からは、コバルト、ニッケル、及びこれらの混合物が好ましい。第VIB族及び第VIII族金属の両方が存在することが好ましい。特に好ましい態様では、水素処理成分は、タングステン及び/又はモリブデンと組み合わせられたニッケル及び/又はコバルトであり、ニッケル/タングステン又はニッケル/モリブデンが特に好ましい。これらの成分は、典型的には硫化物の形で存在する。

第VIB族及び第VIII族金属は、酸性担体に担持される。当技術分野に周知の2つの主な担体の種類が典型的に使用される。(a) シリカ-アルミナ、及び(b) 大細孔モレキュラーシーブ、すなわち、ゼオライトY、モルデナイト、ゼオライトベータなどのようなゼオライトである。多孔性非晶質無機酸化物担体及びモレキュラーシーブの混合物もまた使用される。「シリカ-アルミナ」という語は、非ゼオライトアルミノケイ酸塩をいう。

最も好ましい担体は、ゼオライトY、好ましくは、超安定ゼオライトY（ゼオライトUSY）のような脱アルミノ化されたゼオライトYである。本明細書で使用する超安定ゼオライトは、当技術分野に周知である。これらは、米国特許第

3,293,192号及び第3,449,070号にも説明されており、その教示を

乃至約5体積の液体炭化水素、そして最も好ましくは1乃至3体積の液体炭化水素の範囲の被空間速度が適用される。約2,000乃至約15,000SCF/BBL、好ましくは約3,000乃至約10,000SCF/BBL、及び最も好ましくは約4,000乃至約8,000SCF/BBLの範囲の水素/供給原料比が適切に適用される。適用される温度は、飽和される供給原料の性質及び芳香族飽和領域へ供給される供給原料の体積による。典型的には、温度は、供給原料中の水素添加可能な成分の実質的な水素添加、すなわち、水素添加される成分の総量の少なくとも約70%が水素添加される温度が選択される。水素添加可能な成分の水素添加による少なくとも80%の転化が生じるような条件で芳香族飽和を実施するのが好ましく、水素添加により90%以上の転化が生じることが特に好ましい。芳香族飽和領域の温度及び圧力の適する選択により、炭素-炭素単結合の水素添加分解により同時に起きる実質的な分子量の減少を生じることなく、95%以上の水素添加可能な成分が水素添加される。一般に、芳香族飽和は、炭素-炭素二重結合の切断により同時に生じる望ましくない分子量減少反応を最小限にする水素添加平衡に好ましい比較的低い温度で実施されることが好ましい。

本発明に適用する芳香族飽和触媒は、Minderhoudらにより、米国特許第4,960,505号、及びFinquistらにより、米国特許第5,391,291号（これらの教示を本明細書に援用する）に記載されている。

本発明の方法の芳香族飽和（水素添加）領域で典型的に使用される芳香族飽和触媒は、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ、チタニア、又はジルコニア、又はこれらの混合物のような非晶質担体、又は、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩、シリコアルミノリン酸塩、又はホウケイ酸塩のような結晶性担体に担持された1つ以上の第VIII族貴金属水素添加成分を含む。ゼオライトY、モルデナイト、ゼオライトベータなどのような大細孔ゼオライト、及びそれらの組み合わせが、好ましいアルミノケイ酸塩である。結晶性担体を含む触媒は、一般に、アルミナ、シリカ、又はシリカ-アルミナのような非晶質結合剤を使用して形成され、好ましくはアルミナを使用して形成される。特に、芳香族飽和触媒は、好

ましくは、24.18乃至24.35Åの間の単位格子サイズを有する特定の改良

本明細書に援用する。これらは、一般に、脱アルミノ化によりゼオライトYナトリウムから製造される。

ゼオライトは、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、及びこれらの混合物から選択された結合剤と混合される。好ましくは、結合剤はアルミナであり、好ましくは、ガンマアルミナ結合剤、又は、アルミナヒドロゲル、三水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウム、又はシュートボーム石（pseudoboehmite）のような前駆体である。

第VIB族及び第VIII族の第二の水素処理触媒は、好ましくは、第二の水素処理領域で使用する前に、硫化される。典型的には、水素及び硫黄又は硫黄含有物質の存在下で、上昇された温度（例えば、200乃至400℃）で触媒を加熱することによって硫化する。

次に、必要であれば、従来の方法により、アンモニア及び硫化水素を液体炭化水素生成物から除去する装置へ、最終の水素処理領域からの生成物を通過させる。次に、最終の水素処理領域からの液体炭化水素生成物は、芳香族飽和領域へ送られる。しかし、生成物気体及び軽質の炭化水素留分を除去するために、芳香族飽和領域へ送る前に、液体炭化水素生成物を精留領域を送ることもできる。

芳香族飽和領域においては、最終の水素処理領域からの生成物と水素源（典型的には他の気体との混合物中約70容量%乃至約100容量%の水素）とを少なくとも1つの芳香族飽和触媒と接触させる。芳香族飽和領域の操作条件は、一般的に約200℃乃至約370℃の間、好ましくは約250℃乃至約350℃の間、及び最も好ましくは約275℃乃至約350℃の間の温度、約400psig（約28.12kPa/cm²）乃至約3,000psig（約210.92kPa/cm²）、好ましくは約400psig（約28.12kPa/cm²）乃至約1,500psig（約105.46kPa/cm²）、より好ましくは約400psig（約28.12kPa/cm²）乃至約1,000psig（約70.31kPa/cm²）、及び最も好ましくは約400psig（約28.12kPa/cm²）乃至約600psig（約42.18kPa/cm²）の範囲の圧力を含む。1時間当たり、

触媒1体積当たり、約0.1乃至約10体積の液体炭化水素、好ましくは約0.5

されたY型ゼオライトをベースにするか、これに担持されている。改良されたY型物質は、典型的には少なくとも約25、好ましくは約35:1及びより好ましくは約50:1のSiO₂/Al₂O₃モル比も有する。

芳香族飽和触媒に使用するのに適する第VIII族貴金属は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、及びこれらの混合物を含む。白金とパラジウムを組み合わせる場合、非常に良好な結果が得られる。白金及びパラジウムの両方を含む芳香族飽和触媒は、比較的低い水素添加温度で使用できるので、このような触媒を使用することは好ましい。第VIII族貴金属は、適切には、支持又は担持物質を基にして約0.05重量%乃至約3重量%の間の量で使用する。好ましくは、使用する貴金属の量は、担持物質を基にして、約0.2重量%乃至2重量%の範囲である。2種類の貴金属が使用される場合、2種類の貴金属の量は、通常、担持物質を基にして、約0.5重量%乃至約3重量%の範囲である。白金及びパラジウムを貴金属として使用する場合、通常0.25乃至0.75の白金/パラジウムモル比が典型的に使用される。

出発炭化水素供給物を水素処理工程および芳香族飽和工程に付した後、芳香族飽和領域からの炭化水素生成物を、水蒸気分解（熱分解）領域に送る。しかし、望ましい場合には、蒸気分解領域に送り込む前に、芳香族飽和領域からの炭化水素生成物を、生成気体および軽質炭化水素留分の除去のための分別領域に送ってもよい。

水蒸気分解領域においては、芳香族飽和領域からの生成物および水蒸気を、分解温度まで加熱する。水蒸気分解領域の作動条件は、通常、約700℃を超える、特に約700℃〜925℃の間、好ましくは約750℃〜約900℃の間のコイル出口温度を含み、水蒸気は、約0.1:1〜約2.0:1の範囲の水蒸気対炭化水素の重量比で存在する。水蒸気分解領域のコイル出口圧は、典型的には約0.1psig〜約7.5psigの範囲、好ましくは約0.1psig〜約5.0psigの範囲にある。分解反応のための滞留時間は、典型的には約0.1秒〜約5秒の範囲、好ましくは約0.1秒〜約1秒の範囲にある。

出発炭化水素供給物を水素処理工程、芳香族飽和工程、および水蒸気分解工程

に付した後、水蒸気分解工程からの流出物を、1または2以上の分別領域に送り込んでよく、ここでは、流出物を、水素およびC₁~C₄炭化水素を含む留分、C₅類の沸点から約220℃で沸騰する水蒸気分解ナフサ留分、約220℃~約275℃の範囲で沸騰する水蒸気分解軽油留分、および約275℃を超える温度で沸騰する水蒸気分解タール留分に分離する。本発明の方法を用いて生じる望ましくない水蒸気分解生成物、すなわち水蒸気分解軽油および水蒸気分解タールの量は、非常に少量である。水蒸気分解軽油の収量は、未処理または水素処理供給原料を水蒸気分解および生成物分離に付して得られる場合と比べて、少なくとも約30%低減され、水蒸気分解タールの収量は、未処理または水素処理供給原料を水蒸気分解および生成物分離に付して得られる場合と比べて、少なくとも約40%低減される。

本発明の方法は、任意の好適な装置において行うことができる。本発明における種々の水素処理領域および飽和領域は、典型的には、少なくとも1つの触媒床を有する1または2以上の垂直反応器を含み、反応器に水素源を注入する手段を備えている。固定床水素処理および芳香族飽和反応器系であって、供給原料が各領域において1または2以上の触媒の固定床を通過させられるものが、特に好ましい。

本明細書および特許請求の範囲において与えられている範囲および制限は、本発明を特定し明確に請求すると信じるものである。しかし、実質的に同じ方法で実質的に同じ作用を達成して同じまたは実質的に同じ結果を与える他の範囲および制限は、本明細書および特許請求の範囲により定義されるとおりの本発明の範囲内であることは理解される。

図面の詳細な説明

本発明をより詳細に説明するために、添付の図面(図1、2および3)を参照する。これらは、本発明の特定の態様を説明する、単純化したフローシートである。

図1においては、ライン1を通して水素、ライン2を通して炭化水素供給原料

本発明の方法の芳香族飽和領域10において典型的に用いられる芳香族飽和触媒11は、非晶質または結晶性支持体上に担持された1または2以上の第VIII族貴金属水素化成分を含む。

芳香族飽和領域10は、典型的には、約200℃~約370℃の間、好ましくは約250℃~約350℃の間、最も好ましくは約275℃~約350℃の間の温度で、そして約400 psig~約3,000 psigの間の範囲、好ましくは約400 psig~約1,500 psigの間の範囲、より好ましくは約400 psig~約1,000 psigの間の範囲、そして最も好ましくは約400 psig~約600 psigの間の範囲の圧力で作動させる。芳香族飽和領域中の液空間速度は、典型的には約0.1~約1.0液体炭化水素容積/時間・触媒容積、好ましくは約0.5~約5、そしてより好ましくは約1~約3の範囲である。約2,000~約15,000 SCF/BBLの間、好ましくは約3,000~約10,000 SCF/BBLの間、最も好ましくは約4,000~約8,000 SCF/BBLの間の水素/供給原料比を好適に適用することができる。一般に、温度は、供給原料中の水素化可能な成分の実質的な水素化、すなわち水素化されるべき成分の量の少なくとも約70%の水素化を可能にする温度を選択する。水素化可能な成分の水素化により少なくとも80%の転化を可能にする条件下で芳香族飽和を行うことが好ましく、90%を超える水素化による転化が特に好ましい。

芳香族飽和領域10からの総流出物を、ライン12を通して引き出す。望ましい場合、芳香族物質飽和領域10からの生成物は、セパレーターに送ってもよく、ここで、気体状生成物、すなわち水素、アンモニアおよび硫化水素、および軽質炭化水素留分を除去することができる。ライン12中の芳香族飽和領域からの生成物およびライン13を通した蒸気を、次に、水蒸気分解領域14に送る。

水蒸気分解領域14においては、芳香族飽和領域からの生成物および蒸気を分解温度に加熱する。水蒸気分解領域の作動条件は、通常、約700℃を超える、特に約700℃~925℃の間、好ましくは約750℃~約900℃の間のコイル出口温度を含み、水蒸気は、約0.1:1~約2.0:1の範囲の水蒸気対炭化水素重量比で存在する。水蒸気分解領域内のコイル出口圧は、典型的には約0

および場合により、ライン18を通してリサイクルされた水蒸気分解ナフサおよび/またはライン19を通してリサイクルされた水蒸気分解軽油が、水素処理領域3に送られる。水素処理領域3内の水素処理触媒4は、典型的には、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ、ジルコニアまたはチタニアのような非晶質担体上に担持された1または2以上の第VB族および/または第VIII族金属化合物を含む。1つの態様においては、水素処理領域3は、水素処理触媒4に加えて第二の水素処理触媒を含んでいてもよい。この態様においては、第二の水素処理触媒は、典型的には、酸性多孔質支持体上に担持された1または2以上の第VB族または第VIII族金属化合物を含む。好ましくは、2つの水素処理触媒は、水素処理触媒4を上、第二の水素処理触媒を下にして、積重ね床または層状に配置する。

水素処理領域3は、典型的には、約200℃~約550℃、好ましくは約250℃~約500℃の範囲の温度で作動させる。水素処理領域内の圧力は、一般的には約400 psig~約3,000 psig、好ましくは約400 psig~約1,500 psigの範囲である。液空間速度(LHSV)は、典型的には約0.1~約1.0、好ましくは約0.5~約5液体炭化水素容積/時間・触媒容積であり、水素対油比は、約500~約10,000標準立方フィートの水素/1バレルの供給物(SCF/BBL)、好ましくは約1,000~約5,000 SCF/BBL、最も好ましくは約2,000~約3,000 SCF/BBLの範囲である。水素処理領域3においては、有機硫黄のレベルを約100 ppm未満、好ましくは約50 ppm未満、より好ましくは約25 ppm未満まで低減させ、有機窒素のレベルを約15 ppm未満、好ましくは約5 ppm未満、より好ましくは約3 ppm未満まで低減させることが望ましい。

水素処理領域3からの総流出物を、ライン5を通して引き出し、セパレーター6に送る。セパレーター6では、気体状生成物、すなわち水素、アンモニアおよび硫化水素を、ライン7を通して除去する。場合によっては、軽質炭化水素留分もまた、液体炭化水素流れをライン8を通してセパレーター6から引き出す前に除去してもよい。ライン8中の液体炭化水素流れおよびライン9を通した水素を、次に、芳香族飽和領域10に送り込む。

psig~約75 psigの範囲、好ましくは約0 psig~約50 psigの範囲である。分解反応のための滞留時間は、典型的には約0.01秒~約5秒の範囲、好ましくは約0.1秒~約1秒の範囲である。

水蒸気分解領域14からの総流出物を、ライン15を通して引き出し、分別領域16に送り、ここで、水素およびC₁~C₄炭化水素を含む留分をライン17を通して除去し、水蒸気分解ナフサ(C₅類沸点および220℃の間で沸騰する)をライン18を通して除去し、約220℃~約275℃の範囲で沸騰する水蒸気分解軽油をライン19を通して除去し(ライン18および19を通して除去された流れは、場合によっては水素処理領域3へのライン2の炭化水素供給原料にリサイクルしてもよい)、約275℃を超える温度で沸騰する水蒸気分解タールをライン20を通して除去する。

図2において、本方法の水素処理部分(図1における水素処理領域3)は、2つの水素処理領域、すなわち第一の水素処理領域21および第二の水素処理領域24を用いて行われる。第一の水素処理領域21中の第一の水素処理触媒22は、典型的には、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ、ジルコニアまたはチタニアのような非晶質担体上に担持された1または2以上の第VB族および/または第VIII族金属化合物を含む。

第一の水素処理領域21は、一般的には、約200℃~約550℃、好ましくは約250℃~約500℃、より好ましくは約275℃~約425℃の範囲の温度で作動させる。第一の水素処理領域内の圧力は、一般的には、約400 psig~約3,000 psig、好ましくは約400 psig~約1,500 psigの範囲である。液空間速度(LHSV)は、典型的には、約0.2~約2、好ましくは約0.5~約1液体炭化水素容積/時間・触媒容積の範囲であり、水素対油の比は、約500~約10,000標準立方フィートの水素/1バレルの供給物(SCF/BBL)、好ましくは約1,000~約5,000 SCF/BBL、最も好ましくは約2,000~約3,000 SCF/BBLの範囲である。これらの条件は、望ましい程度の脱硫黄化および脱窒素化を達成するように調整する。典型的には、第一の水素処理領域においては、有機硫黄レベルを約500 ppm未満まで、好ましくは約

200 ppm未満まで低減させ、有機空素レベルを約50 ppm未満まで、好ましくは約25 ppm未満まで低減させることが望ましい。

第一の水素処理領域21からの総流出物を、ライン23を通して第二の水素処理領域24に送り、第二の水素処理触媒25と接触させる。第二の水素処理触媒25は、典型的には酸性多孔質支持体上に担持された1または2以上の第VIII族および/または第VIII族金属化合物を含む。

第二の水素処理領域24においては、第一の水素処理領域21からの総流出物を、約200℃〜約550℃、好ましくは約250℃〜約500℃、より好ましくは約275℃〜約425℃の範囲の温度で、液空間速度(LHSV)が約0.1〜約1.0、好ましくは約0.5〜約5液体炭化水素容量/時間・触媒容量の範囲で、そして総圧力が約400 psig〜約3,000 psig、好ましくは約400 psig〜約1,500 psigの範囲内で、第二の水素処理触媒25と接触させる。水素循環率は、一般的には約500〜約10,000標準立方フィート/バレル(SCF/BBL)、好ましくは約1,000〜5,000 SCF/BBL、最も好ましくは約2,000〜3,000 SCF/BBLの範囲である。これらの条件は、実質的に完全な脱硫酸化および脱窒素化を達成するように調整する。典型的には、第二の水素処理領域においては、有機硫黄レベルを約100 ppm未満まで、好ましくは約50 ppm未満まで、最も好ましくは約25 ppm未満まで低減させ、有機空素レベルを約15 ppm未満まで、好ましくは約5 ppm未満まで、最も好ましくは約3 ppm未満まで低減させることが望ましい。

第二の水素処理領域24からの総流出物を、ライン5を通して引き出し、セパレーター6に送り、ここで、気体状生成物、すなわち水素、アンモニアおよび硫化水素をライン7を通して除去する。場合によっては、軽質炭化水素もまた、第二の水素処理領域24からの生成物をライン8を通して芳香族飽和領域10に送る前に除去してもよい。

図3においては、本方法の水素処理部分(図1における水素処理領域3)は、図2におけるのと同じように、2つの水素処理領域、すなわち第一の水素処理触媒22を含む第一の水素処理領域21および第二の水素処理触媒25を含む第二

の水素処理領域24を用いて行われるが、2つの水素処理領域の間にセパレーター26がある。

この態様においては、第一の水素処理触媒22を含む第一の水素処理領域21からの総流出物を、ライン23を通して引き出し、セパレーター26に送り、ここで、気体状生成物、すなわち水素、アンモニアおよび硫化水素をライン27を通して除去する。場合によっては、軽質炭化水素留分もまた、第一の水素処理領域からの生成物をライン28を通してセパレーター26から引き出す前に除去してもよい。ライン28中の液体炭化水素流れを、次に、第二の水素処理触媒25を含む第二の水素処理領域24に送る。

第二の水素処理領域24からの総流出物を、次に、ライン5を通して引き出し、セパレーター6に送り、ここで、気体状生成物、すなわち水素、アンモニアおよび硫化水素をライン7を通して除去する。場合によっては、軽質炭化水素留分もまた、第二の水素処理領域24からの生成物をライン8を通して芳香族飽和領域10に送る前に除去してもよい。

ここで、本発明を以下の実施例によって説明するが、これらの実施例は説明のためのものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

例示の実施態様1

以下の実施例1及び比較例1-Aはそれぞれ以下の第一表に示す特性を有する100%常圧軽油(Atmospheric Gas Oil)(AGO)供給原料を使用して行なった。実施例1は本発明の方法を例示する。比較例1-Aは、水蒸気分解の前に水素処理のみを施されたAGOを例示する。

実施例1

実施例1は、100%常圧軽油(AGO)供給物を使用する本発明の方法を説明する。

クリテリオン・キャタリスト・カンパニー(Criterion Catalyst Company)からC-411の名前で入手可能な、市販のアルミナ担持ニッケル/モリブデン触媒(1/20"三裂形状(trilobe))を第一の水素処理触媒(触媒A)として使用し、リンデ(Linde)AGからHC-10の名前で入手可能な、市販のプロトタ

イブ(prototype)水素処理触媒(1/8"シリンダー形状)を第二の水素処理触媒(触媒B)として使用した。

触媒A及びBは、水素処理領域中において「積重ね床(stacked bed)」として操作され、そこでは供給原料と水素は初めに触媒Aと接触させられ、その後触媒Bと接触させられ、水素処理領域中におけるこれらの触媒の体積比率(A:B)は2:1であった。供給原料は、370℃(700°F)、600 psigの全装填圧、0.33 hr⁻¹の全体的LHSV、及び2,900 SCF/BBLの水素流量で水素処理された。

AGO供給物の水素処理は550 SCF/BBLの水素を消費し、2.0重量%の軽質ガス(メタン、エタン、プロパン、及びブタン)及び10.6重量%のC₄類の沸点及び150℃(300°F)の間で沸騰する液体炭化水素の製造をもたらした。

水素処理後、炭化水素生成物を蒸留して185℃(365°F)未満で沸騰する液体炭化水素留分を除去した。

蒸留された水素処理された供給物をその後芳香族飽和領域に通したが、そこで前記供給物は水素及びゼオリスト・インターナショナル(Zeolyst International)からZ-704Cの名前で入手可能な、市販のゼオライト担持白金-パラジウム芳香族飽和触媒(触媒C)と接触させられた。芳香族飽和領域は、316℃(600°F)、600 psigの全装填圧、1.5 hr⁻¹のLHSV、及び5,000 SCF/BBLの水素流量で運転された。

蒸留された水素処理されたAGO供給物の芳香族飽和は、420 SCF/BBLの水素を消費し、0.4重量%の軽質ガス(メタン、エタン、プロパン、及びブタン)及び5.6重量%のC₄類の沸点及び150℃(300°F)の間で沸騰する液体炭化水素の製造をもたらした。

芳香族の飽和後、炭化水素生成物を蒸留して185℃(365°F)未満で沸騰する液体炭化水素留分を除去した。芳香族の飽和に続いて、蒸留された飽和されたAGOは第一表に示す特性を有していた。

蒸留された飽和されたAGOはその後水蒸気分解領域に送られたが、そこで蒸

留された飽和されたAGOは水蒸気と775乃至780℃の温度、10乃至15 psigの圧力、及び0.30:1乃至0.45:1の水蒸気の炭化水素に対する重量比率で接触させられた。水蒸気分解器中の滞留時間は0.4乃至0.6秒であった。水蒸気分解された生成物をその後分別領域に送って、水素(H₂)とC₄-C₁₀炭化水素の合計、水蒸気分解ナフサ(SCN)、水蒸気分解軽油(SCGO)、及び水蒸気分解タール(SCT)の量を測った。水蒸気分解の結果を以下の第3表に示す。

比較例1-A

100%常圧軽油(AGO)供給物を実施例1と同じ方法で処理したが、但し、AGO供給物には水蒸気分解の前の芳香族の飽和を施さなかった。水素処理に続いて、蒸留された水素処理されたAGOは以下の第1表に示す特性を有する。水蒸気分解の結果を以下の第3表に示す。

第1表

AGO供給物、水素処理され蒸留されたAGO(比較例1-A)、及び飽和され蒸留されたAGO(実施例1)の特性

	AGO 供給物	水素処理され蒸留 されたAGO(1-A)	飽和され蒸留され たAGO(実施例1)
wt.% C	85.92	86.54	86.76
wt.% H	12.69	13.54	14.34
wt.% S	1.188	<1 ppm	0
ppm wt. N	212	<1 ppm	0
密度 g/cm ³ 15°C	0.8773	0.8428	0.8213

シミュレートされた蒸留 D-2887 (ASTM) °C

IBP	216	178	181
5%	258	212	200
10%	274	231	211
30%	306	286	261
50%	325	312	298
70%	343	333	323
90%	369	363	355
95%	384	379	369
FBP	434	429	416

存在する炭化水素の構造型を決定するために、未処理のAGO、比較例1-Aの水素処理され蒸留されたAGO、及び実施例1の飽和され蒸留されたAGOをGC-MSによって分析した。これらの結果を以下の第二表に示す。第二表から分るように、本発明の方法（実施例1）は、炭化水素供給物流れの芳香族含有率を減少させ、かつ同時にパラフィン/イソパラフィン及びナフテンの両方の量を増加させるのに有効である。

第2表

AGO供給物、水素処理され蒸留されたAGO(比較例1-A)、及び飽和され蒸留されたAGO(実施例1)中で観察された分子構造型			
様々な分子型の相対的な量 富み、体積%	AGO 供給物	水素処理され蒸留 されたAGO(1-A)	飽和され蒸留され たAGO(実施例1)
パラフィン/イソパラフィン	24.62	29.03	31.84
ナフテン	41.64	45.76	64.13
芳香族	33.73	25.22	4.03

第3表

ガス状生成物、ナフサ、軽油、及びタールについての実験室水蒸気分解の収量		
供給原料に基づく生成物 の収量 wt. %	水素処理され蒸留 されたAGO(1-A)	飽和され蒸留され たAGO(実施例1)
H ₂ 及びC ₁ -C ₄ 炭化水素の合計	57.72	64.75
その他、C ₅ 以上のものの合計	42.28	35.25
SCN C ₅ -220°C(430°F)	23.26	27.50
SCGO 220-275°C(430-525°F)	7.13	3.22
SCT 275°C(525°F)以上	11.88	4.52
合計	100.00	100.00

ンゼンの各々の収量は少なくとも約25%増加し；価値の低い水蒸気分解軽油生成物の収量は約54%減少し、そして価値の低い水蒸気分解タール生成物の収量は約62%減少した。

例示的实施例2

以下の実施例2及び比較例2-Aは、それぞれ第4表に示す特性を有する水素処理された100%重質常圧軽油 (heavy Atmospheric Gas Oil) (HT-HAGO) 供給原料を使用して行ない、そして比較例2-B及び2-Cはそれぞれ第4表に示す特性を有する100%重質常圧軽油 (HAGO) 供給原料を使用して行なった。実施例2は本発明の方法を例示する。比較例2-Aは、水蒸気分解の前に、芳香族の飽和を行わずに、単一の水素処理触媒を使用する水素処理を施されたHAGOを例示する。比較例2-Bは、水蒸気分解を施された、未処理のHAGOを例示する。比較例2-Cは、水蒸気分解の前に芳香族の飽和を行わずに、2種類の水素処理触媒の積重ね床を使用する水素処理を施されたHAGOを例示する。

実施例2

以下の例は、水素処理された100%重質常圧軽油供給原料 (HT-HAGO) を水素化するために上述のC触媒系を使用する方法を説明する。

ゼオリスト・インターナショナルからZ-704Cの名前で入手可能な、市販のゼオライト担持白金-パラジウム触媒を芳香族飽和触媒 (触媒C) として使用した。

既に水素処理されている供給物 (HT-HAGO) 及び水素を芳香族飽和領域に送って、触媒Cと接触させた。芳香族飽和領域は、300°C (575°F)、600 psigの全装値圧、1.5 hr⁻¹のLHSV、及び5,000 SCF/BBLの水素流量で運転された。

HT-HAGO供給物の芳香族飽和は、520 SCF/BBLの水素を消費し、1.4重量%の軽質ガス (メタン、エタン、プロパン、及びブタン) 及び13.

3

重量%のC₅類の沸点及び150°C (300°F) の間で沸騰する液体炭化水素

第3表-続き

ガス状生成物、ナフサ、軽油、及びタールについての実験室水蒸気分解の収量		
供給原料に基づく生成物 の収量 wt. %	水素処理され蒸留 されたAGO(1-A)	飽和され蒸留され たAGO(実施例1)

選択されたガス状生成物

水素	0.62	0.55
メタン	9.18	10.38
エタン	3.98	4.27
エチレン	19.14	21.76
アセチレン	0.11	0.15
プロパン	0.69	0.64
プロピレン	13.91	15.12
プロパジエンとメチルアセチレン	0.26	0.32
ブタンとイソブタン	0.14	0.16
イソブチレン	2.14	2.42
ブテン-1	2.30	2.67
ブタジエン-1, 3	4.22	5.02
ブテン-2(シスとトランス)	1.25	1.36
C ₄ アセチレン	0.00	0.02

選択された液体生成物

イソブレン	0.88	1.20
ペンタジエン(シスとトランス)	0.70	0.93
シクロペンタジエン	1.51	1.89
メチルシクロペンタジエン	0.86	1.08
ベンゼン	4.26	6.17

上記の第3表から分るように、水素処理、芳香族飽和、及び水蒸気分解を含む本発明の方法 (実施例1) が使用される場合、供給物が水蒸気分解の前に水素処理のみを施される場合 (比較例1-A) に得られる収量と比較して、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中における特に価値のある水蒸気分解モノ-及びジオレフィン生成物、即ち、エチレン、プロピレン、及びブタジエン、の各々の収量は少なくとも約8%増加し；水蒸気分解ナフサ留分中において価値のある水蒸気分解

ジオレフィン及び芳香族生成物、即ち、イソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベ

の製造をもたらした。

芳香族の飽和後、炭化水素生成物を蒸留して185°C (365°F) 未満で沸騰する液体炭化水素留分を除去した。芳香族の飽和に続いて、蒸留された飽和されたHT-HAGOは第4表に示す特性を有していた。

蒸留された飽和されたHT-HAGOはその後水蒸気分解領域に送られたが、そこで蒸留された飽和されたHT-HAGOは水蒸気と745乃至765°Cの温度、13乃至25.5 psigの圧力、及び0.30:1乃至0.45:1の水蒸気炭化水素に対する重量比率で接触せられた。水蒸気分解器中の滞留時間は0.4乃至0.6秒であった。水蒸気分解された生成物をその後分別領域に送って、水素 (H₂) とC₁-C₄炭化水素の合計、水蒸気分解ナフサ (SCN)、水蒸気分解軽油 (SCGO)、及び水蒸気分解タール (SCT) の量を測った。水蒸気分解の結果を以下の第6表に示す。

比較例2-A

上述の実施例2の水素処理された100%重質常圧軽油 (HT-HAGO) 供給物を実施例2と同じ方法で処理したが、但し、HT-HAGO供給物には芳香族の飽和を施さなかった。水蒸気分解の結果を以下の第6表に示す。

比較例2-B

未処理の100%重質常圧軽油 (HAGO) 供給物を上記の実施例2に記載した方法を使用して水蒸気分解した。水蒸気分解の結果を以下の第6表に示す。

比較例2-C

上記の比較例2-Bの未処理の100%重質常圧軽油 (HAGO) 供給物を、以下のようにして、積重ね触媒床系中の2種類の水素処理触媒を使用して水素処理した。

米国のアクゾ・ケミカルズ・インク (Akzo Chemicals Inc.) からKF-756の名前で入手可能な、市販のアルミナ担持ニッケル/モリブデン触媒を第一の水素処理触媒 (触媒A) として使用し、ゼオリスト・インターナショナルからZ-763の名前で入手可能な、市販のゼオライトニッケル/タングステン触媒を第

二の水素処理触媒（触媒B）として使用した。

触媒A及びBは、「積重ね床」として操作され、そこではHAGOと水素は初めに触媒Aと接触させられ、その後触媒Bと接触させられ、これらの触媒の体積比率（A：B）は1：1であった。HAGOは、360℃（675°F）、585 psigの全装置圧、0.5 hr⁻¹の全体的LHSV、及び3,000 SCF/BBLの水素流量で水素処理された。

水素処理された生成物はその後上記の実施例2に記載した方法を使用して水蒸気分解された。水蒸気分解の結果を以下の第4表に示す。

第 4 表

HAGO 供給物(比較例 2-B)、HT-HAGO(比較例 2-A)、水素処理されたHAGO(比較例 2-C)、及び飽和され蒸留された HT-HAGO(実施例 2)の特性

	HAGO 供給物(2-B)	HT-HAGO(2-A)	水素処理された HAGO(2-C)	飽和され蒸留された HT-HAGO(実施例 2)
wt.% H	12.76	13.31	13.47	14.15
ppm wt. S	12,400	8	41	0
ppm wt. N	426	<1	1	0
密度 g/cm ³ 15℃	0.8773	0.8383	0.8242	0.8285

シミュレートされた蒸留 D-2887 (ASTM) °C

IBP	99	41	37	162
5%	200	112	99	196
10%	238	146	124	209
30%	304	255	200	272
50%	341	316	261	318
70%	374	374	337	359
90%	421	463	389	412
95%	443	489	413	434
FBP	491	496	486	488

存在する炭化水素の構造型を決定するために、HT-HAGO（比較例 2-A）、HAGO供給物（比較例 2-B）、水素処理されたHAGO（比較例 2-

C）、及び飽和され蒸留されたHT-HAGO（実施例2）をGC-MSによって分析した。これらの結果を以下の第5表に示す。これらの結果は、本発明の方法（実施例2）は、炭化水素供給物流れの芳香族含有率を減少させ、かつ同時に

第 6 表

ガス状生成物、ナフサ、軽油、及びタールについての実験室水蒸気分解の収量

供給原料に基づく生成物の収量 wt.%	HAGO (2-B)	HT-HAGO (2-A)	水素処理された HAGO (2-C)	飽和され蒸留された HT-HAGO (実施例 2)
H ₂ 及びC ₁ -C ₄ 炭化水素の合計	48.73	59.75	52.66	64.76
その他、C ₅ 以上のものの合計	51.27	40.25	47.34	35.24
SCN C ₅ -220°C(430 °F)	23.54	22.34	29.50	28.18
SCGO 220-275°C(430-525 °F)	4.83	5.80	6.06	2.69
SCT 275°C(526 °F)以上	22.90	12.12	11.78	4.37
合計	100.00	100.00	100.00	100.00

選択されたガス状生成物

水素	0.39	0.62	0.46	0.55
メタン	7.64	9.80	8.02	10.21
エタン	4.03	4.24	3.91	4.44
エチレン	14.39	20.08	16.54	21.25
アセチレン	0.06	0.15	0.07	0.16
プロパン	0.72	0.64	0.62	0.66
プロピレン	12.06	14.21	12.80	15.19
プロパジエンとメチルアセチレン	0.18	0.18	0.18	0.30
ブタンとイソブタン	0.13	0.10	0.16	0.16
イソブチレン	1.88	1.98	2.16	2.35
ブテン-1	2.21	2.13	2.72	2.73
ブタジエン-1, 3	3.32	4.64	3.74	5.36
ブテン-2(シスとトランス)	1.25	1.11	1.27	1.38
C ₄ アセチレン	0.01	0.07	0.01	0.03

選択された液体生成物

イソブレン	0.89	0.83	1.08	1.29
ペンタジエン(シスとトランス)	0.74	0.47	0.95	1.01
シクロペンタジエン	1.19	1.40	1.48	2.14
メチルシクロペンタジエン	0.81	0.74	1.06	1.20
ベンゼン	3.35	4.23	3.88	6.14

上記の第6表から分るように、水素処理、芳香族飽和、及び水蒸気分解を含む本発明の方法（実施例2）が使用される場合、供給物が水蒸気分解の前に水素処理のみを施される場合（比較例2-C）に得られる収量と比較して、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中における特に価値のある水蒸気分解モノー及びジオレフィ

パラフィン/イソパラフィン及びナフテンの両方の量を増加させるのに有効であることを明らかに示している。

第 5 表

HAGO、HT-HAGO、水素処理された HAGO、及び飽和され

蒸留された HT-HAGO 中において観察される分子構造型

様々な分子型の相対的な豊富さ、体積%	HAGO (2-B)	HT-HAGO (2-A)	水素処理された HAGO(2-C)	飽和され蒸留された HT-HAGO(実施例 2)
パラフィン/イソパラフィン	27.69	25.99	28.70	29.07
ナフテン	38.87	46.16	41.29	67.25
芳香族	33.46	27.84	30.00	3.67

ン生成物、即ち、エチレン、プロピレン、及びブタジエン、の各々の収量は少なくとも約18%増加し；水蒸気分解ナフサ留分中において価値のある水蒸気分解ジオレフィン及び芳香族生成物、即ち、イソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの各々の収量は少なくとも約6%増加し；価値の低い水蒸気分解軽油生成物の収量は約5.5%減少し、そして価値の低い水蒸気分解タール生成物の収量は約6.2%減少した。

同様に、上記の第6表から分るように、水素処理、芳香族飽和、及び水蒸気分解を含む本発明の方法（実施例2）が使用される場合、供給物が水蒸気分解の前に水素処理のみを施される場合（比較例2-A）に得られる収量と比較して、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中における特に価値のある水蒸気分解モノー及びジオレフィン生成物、即ち、エチレン、プロピレン、及びブタジエン、の各々の収量は少なくとも約5%増加し；水蒸気分解ナフサ留分中において価値のある水蒸気分解ジオレフィン及び芳香族生成物、即ち、イソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの各々の収量は少なくとも約4.5%増加し；価値の低い水蒸気分解軽油生成物の収量は約5.3%減少し、そして価値の低い水蒸気分解タール生成物の収量は約6.3%減少した。

また、上記の第6表から分るように、水素処理、芳香族飽和、及び水蒸気分解を含む本発明の方法（実施例2）が使用される場合、供給物が水蒸気分解のみを施される場合（比較例2-B）に得られる収量と比較して、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中における特に価値のある水蒸気分解モノー及びジオレフィン生成物、即ち、エチレン、プロピレン、及びブタジエン、の各々の収量は少なくとも約26.0%増加し；水蒸気分解ナフサ留分中において価値のある水蒸気分解ジオ

フィン及び芳香族生成物、即ち、イソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの各々の収量は少なくとも約3.6%増加し；価値の低い水蒸気分解軽油生成物の

収量は約4.4%減少し、そして価値の低い水蒸気分解タール生成物の収量は約8.0%減少した。

例示の実施態様3

以下の実施例3、比較例3-B、及び比較例3-Aはそれぞれ以下の第7表に示す特性を有する100%接触分解ナフサ (Catalytically Cracked Naphtha) (CCN) 供給物を使用して行なった。実施例3は本発明の方法を例示する。比較例3-Aは未処理のCCNの例示である。比較例3-Bは、水蒸気分解の前に水素処理のみを施されたCCNを例示する。

実施例3

実施例3は、100%接触分解ナフサ (CCN) 供給物を使用する本発明の方法を説明する。

クリテリオン・キャタリスト・カンパニーからC-411の名前で入手可能な、市販のアルミナ担持ニッケル/モリブデン触媒 (1/20" 三裂形状) を第一の水素処理触媒 (触媒A) として使用し、リンデAGからHC-10の名前で入手可能な、市販のプロトタイプ水素処理触媒 (1/8" シリンダー形状) を第二の水素処理触媒 (触媒B) として使用した。

触媒A及びBは、水素処理領域中において「積重ね床」としての操作され、ここでは供給原料と水素は初めに触媒Aと接触させられ、その後触媒Bと接触させられ、水素処理領域中におけるこれらの触媒の体積比率 (A:B) は2:1であった。供給原料は、370℃ (700°F)、600 psigの全装置圧、0.33 hr⁻¹の全体的LHSV、及び2,900 SCF/BBLの水素流量で水素処理された。

CCN供給物の水素処理は860 SCF/BBLの水素を消費し、0.9重量%の軽質ガス (メタン、エタン、プロパン、及びブタン) 及び2.5重量%のC₂類の沸点及び150℃ (300°F) の間で沸騰する液体炭化水素の製造をも

たらした。

水素処理されたCCNをその後芳香族飽和領域に送ったが、そこで水素処理されたCCNは水素及びゼオリスト・インターナショナルからZ-704Cの名前

で入手可能な、市販のゼオリスト担持白金-パラジウム芳香族飽和触媒 (触媒C) と接触させられた。芳香族飽和領域は、316℃ (600°F)、600 psigの全装置圧、1.5 hr⁻¹のLHSV、及び5,000 SCF/BBLの水素流量で運転された。

水素処理されたCCN供給物の芳香族飽和は、1320 SCF/BBLの水素を消費し、1.9重量%の軽質ガス (メタン、エタン、プロパン、及びブタン) 及び5.4重量%のC₂類の沸点及び150℃ (300°F) の間で沸騰する液体炭化水素の製造をもたらした。芳香族の飽和後、飽和されたCCNは第7表に示す特性を有していた。

飽和されたCCNはその後水蒸気分解領域に送られたが、そこで飽和されたCCNは水蒸気と790乃至805℃の温度、18.0乃至20.5 psigの圧力、及び0.3:1乃至0.45:1の水蒸気の炭化水素に対する重量比率で接触させられた。水蒸気分解器中の滞留時間は0.4乃至0.6秒であった。水蒸気分解された生成物をその後分別領域に送って、水素 (H₂) とC₁-C₄炭化水素の合計、水蒸気分解ナフサ (SCN)、水蒸気分解軽油 (SCGO)、及び水蒸気分解タール (SCT) の量を測った。水蒸気分解の結果を以下の第9表に示す。

比較例3-A

100%接触分解ナフサ (CCN) 供給物を実施例3に記載したのと同じ方法で処理したが、但し、CCN供給物には水素処理も芳香族飽和も施さなかった。水蒸気分解の結果を以下の第9表に示す。

比較例3-B

100%接触分解ナフサ (CCN) 供給物を実施例3に記載したのと同じ方法で処理したが、但し、CCN供給物には芳香族飽和を施さなかった。水蒸気分解の結果を以下の第9表に示す。

第 7 表

CCN 供給物(比較例3-A)、水素処理された CCN(比較例3-B)、

及び飽和された CCN(実施例3)の特性

	CCN 供給物 (3-A)	水素処理された CCN(3-B)	飽和された CCN(実施例3)
wt.% C	89.15	88.31	86.02
wt.% H	10.31	11.78	13.94
ppm wt. S	4,130	2	0
ppm wt. N	217	<1	0
密度 g/cm ³ 15℃	0.9071	0.8714	0.8208

シミュレートされた黒留 D-2887 (ASTM) °C

IBP	189	75	72
5%	202	161	134
10%	205	183	158
30%	212	204	186
50%	221	212	198
70%	230	223	208
90%	236	235	226
95%	242	244	233
FBP	376	341	280

存在する炭化水素の構造型を決定するために、CCN供給物 (比較例3-A)、水素処理されたCCN (比較例3-B)、及び飽和されたCCN (実施例3) をGC-MSによって分析した。これらの結果を以下の第8表に示す。第8表から分るように、本発明の方法 (実施例3) は、炭化水素供給物流れの芳香族含有率を減少させ、かつ同時にパラフィン/イソパラフィン及びナフテンの両方の量を増加させるのに有効である。

第 8 表

CCN 供給物(比較例3-A)、水素処理された CCN(比較例3-B)、

及び飽和された CCN(実施例3)中において観察される分子構造型

様々な分子型の相対的な量 富み、体積%	CCN 供給物 (3-A)	水素処理された CCN(3-B)	飽和された CCN(実施例3)
パラフィン/イソパラフィン	7.97	10.92	10.43
ナフテン	5.19	26.79	88.39
芳香族	86.83	62.27	1.18

第 9 表

ガス状生成物、ナフサ、軽油、及びタールについての実験室水蒸気分解の収量			
供給原料に基づく生成物の収量 wt. %	CCN 供給物 (3-A)	水素処理された CCN (3-B)	飽和された CCN (実施例 3)
H ₂ 及び C ₁ -C ₄ 炭化水素の合計	27.67	33.32	54.05
その他、C ₅ 以上のものの合計	72.33	66.68	45.95
SCN C ₅ -220°C(430 °F)	40.85	35.79	34.96
SCGO 220-275°C(430-525 °F)	7.75	12.00	3.38
SCT 275°C(526 °F)以上	23.73	18.89	7.61
合計	100.00	100.00	100.00
選択されたガス状生成物			
水素	0.65	0.74	0.79
メタン	8.03	9.58	12.9
エタン	1.91	2.66	3.76
エチレン	9.09	10.81	16.76
アセチレン	0.08	0.09	0.20
プロパン	0.07	0.07	0.15
プロピレン	4.79	5.81	10.77
プロパジエンとメチルアセチレン	0.08	0.08	0.21
ブタンとイソブタン	0.08	0.02	0.05
イソブチレン	0.87	0.91	2.00
ブテン-1	0.25	0.27	1.02
ブタジエン-1, 3	1.28	1.53	8.80
ブテン-2(シスとトランス)	0.32	0.43	1.17
C ₄ アセチレン	0.00	0.00	0.03

選択された液体生成物

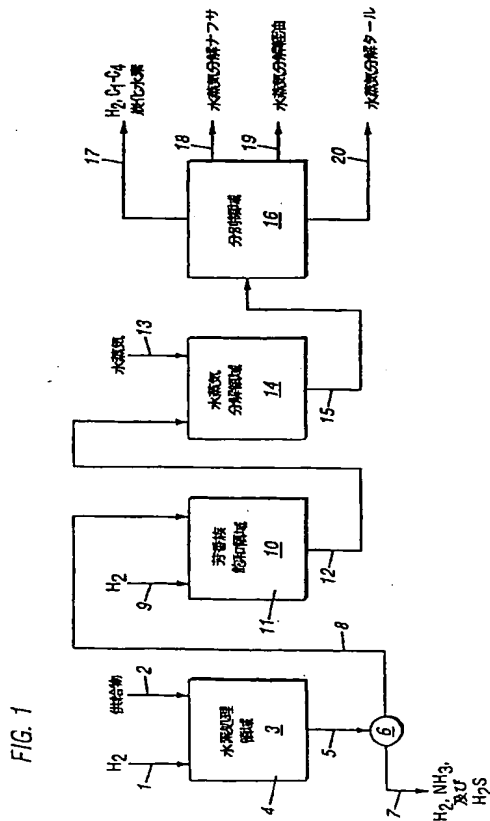
イソブレン	0.00	0.35	0.91
ペンタジエン(シスとトランス)	0.13	0.15	0.48
シクロペンタジエン	0.49	0.80	1.75
メチルシクロペンタジエン	0.10	0.00	0.76
ベンゼン	2.79	4.03	9.10

上記の第9表から分るように、水素処理、芳香族飽和、及び水蒸気分解を含む本発明の方法（実施例3）が使用される場合、供給物が水蒸気分解の前に水素処理のみを施される場合（比較例3-B）に得られる収量と比較して、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中における特に価値のある水蒸気分解モノー及びジオレフィン

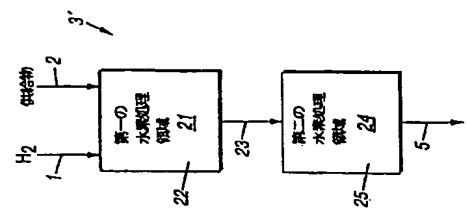
ン生成物、即ち、エチレン、プロピレン、及びブタジエン、の各々の収量は少なくとも約55.0%増加し；水蒸気分解ナフサ留分中において価値のある水蒸気分解ジオレフィン及び芳香族生成物、即ち、イソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの各々の収量は少なくとも約118%増加し；価値の低い水蒸気分解軽油生成物の収量は約71%減少し、そして価値の低い水蒸気分解タール生成物の収量は約59%減少した。

同様に、上記の第9表から分るように、水素処理、芳香族飽和、及び水蒸気分解を含む本発明の方法（実施例3）が使用される場合、供給物が水蒸気分解のみを施される場合（比較例3-A）に得られる収量と比較して、H₂及びC₁-C₄炭化水素留分中における特に価値のある水蒸気分解モノー及びジオレフィン生成物、即ち、エチレン、プロピレン、及びブタジエン、の各々の収量は少なくとも約84%増加し；水蒸気分解ナフサ留分中において価値のある水蒸気分解ジオレフィン及び芳香族生成物、即ち、イソブレン、シス-ペンタジエン、トランス-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びベンゼンの各々の収量は少なくとも約226%増加し；価値の低い水蒸気分解軽油生成物の収量は約56%減少し、そして価値の低い水蒸気分解タール生成物の収量は約67%減少した。

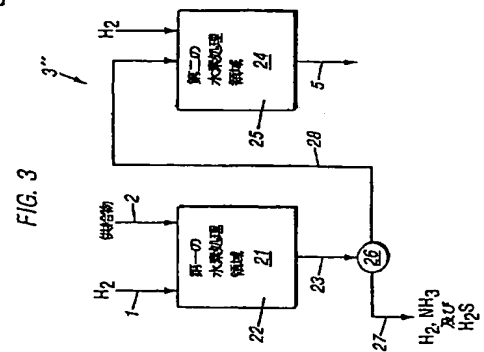
【図1】



【図2】



【図3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C18G69/06		Int. Appl. No. PCT/US 97/14416
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 380 337 A (IFP) 8 September 1978 see the whole document	1-41
A	EP 0 102 594 A (LINDE) 14 March 1984 see the whole document	1-41
A	FR 1 553 772 A (UOP) 17 January 1969 see the whole document	1-41
A	EP 0 584 879 A (SHELL) 2 March 1994	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may become double as priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another invention or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to show the state of the prior art or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the earliest completion of the international search 12 November 1997		Date of mailing of the international search report 24. 11. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5518 Patankas 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2060, Tx: 31 431 opo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 97/14416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2380337 A	08-09-78	BE 863666 A	07-08-78
		CA 1104885 A	30-06-81
		DE 2805179 A	17-08-78
		GB 1563492 A	26-03-80
		JP 1346198 C	13-11-86
		JP 53099204 A	30-08-78
		JP 61008870 B	18-03-86
		NL 7801499 A,C	15-08-78
		US 4180453 A	25-12-79
EP 102594 A	14-03-84	DE 3232395 A	01-03-84
		JP 59059788 A	05-04-84
		US 4619757 A	28-10-86
FR 1553772 A	17-01-69	DE 1668774 A	16-03-72
		GB 1190089 A	29-04-70
		NL 6712606 A	18-03-68
		SE 319257 B	12-01-79
		US 3513217 A	19-05-70
EP 584879 A	02-03-94	AU 660372 B	22-06-95
		AU 4486093 A	03-03-94
		CA 2104044 A	26-02-94
		CN 1084207 A	23-03-94
		JP 6184556 A	05-07-94
		US 5371308 A	06-12-94

/s/ (4441 April) (United States Patent and Trademark Office)

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 08/848,438
(32)優先日 平成9年5月8日(1997. 5. 8)
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU
(72)発明者 ミラム、スタンレー・エヌ
アメリカ合衆国、テキサス州 77009、ヒューストン、ティートショー 710
(72)発明者 ウィンクイスト、ブルース・エイチ
アメリカ合衆国、テキサス州 77043、ヒューストン、コールド・スプリング・ドライブ 11202
(72)発明者 マレー、ブレンダン・ディー
アメリカ合衆国、テキサス州 77077、ヒューストン、ストーニー・ヒル・ドライブ 1118
(72)発明者 フォーリー、リチャード
アメリカ合衆国、テキサス州 77006、ヒューストン、モントローズ・プールバード・ナンバー12エイチ 5000